

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際亭務局



(43) 国際公開日  
2002年2月14日 (14.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/13295 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/86, 4/96, 8/10, H01B 1/06

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 日隈弘一郎 (HINOKUMA, Koichiro) [JP/JP]. 今里崎久 (IMAZATO, Minehisa) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06793

(74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2001年8月7日 (07.08.2001)

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開番類:  
— 国際調査報告書

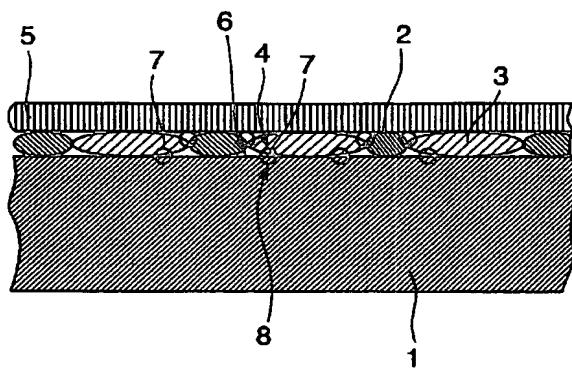
(30) 優先権データ:  
特願2000-239839 2000年8月8日 (08.08.2000) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).

/競業有/

(54) Title: PROTON-CONDUCTIVE ELECTRODE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: プロトン伝導性電極及びその製造方法、並びに電気化学デバイス



(57) Abstract: A proton-conductive electrode useful in fuel cells which is constituted of a mixture comprising an electron-conductive catalyst and a fullerene derivative having, incorporated onto the carbon atoms constituting the fullerene molecule, a group releasing a proton ( $H^+$ ). The proton-conductive electrode is produced by applying a mixture comprising a fullerene derivative and an electron-conductive catalyst to a gas-permeable collector.

(57) 要約:

WO 02/13295 A1

本発明は、燃料電池に用いて有用なプロトン伝導性電極であり、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体と、電子伝導性の触媒とを含有する混合物とから構成されている。このプロトン伝導性電極は、フラーレン誘導体と電子伝導性の触媒とを含有する混合物をガス透過性集電体に塗布して製造される。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCT gazetteの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## プロトン伝導性電極及びその製造方法、並びに電気化学デバイス

## 技術分野

本発明は、プロトン（H<sup>+</sup>）伝導性電極及びその製造方法、並びにこのプロトン伝導性電極を用いた電気化学デバイスに関する。

## 背景技術

水素ガス、あるいは水素原子を有する化学物質等が電極上で分解し、プロトン（H<sup>+</sup>）と電子を生じる反応、あるいはプロトンと電子とが反応し水素を生成する、又はプロトンと電子に加えて、酸素あるいは別の物質が反応して、水又は別の物質が生成するといった各反応に基づいて構成される各種電気化学デバイス、例えば、燃料電池やその他のプロトン型の電池、あるいは化学センサー等が提案されている。

上述した各反応には、電子とプロトンとその他の物質、例えば、水素ガス、酸素ガス、水等が絡むため、これら全ての物質が同時に出会う場所が唯一の反応点となる。

例えば、プロトン伝導体の表面に、電子伝導性を有する触媒をある程度分散させて配置した場合は、プロトン伝導体と触媒の接点付近は、プロトン、電子及び他のガス等の物質がすべて存在できる点となる。一般的に、このような点を3相界面と呼ぶ。

ここで、従来の電極構造の一例を図1に示す。図1に示す電極構造は、プロトン伝導体1の表面に電子伝導性を有する触媒3を分散させて配置し、その表面をガス透過性集電体5によって覆ったものである。この電極構造において、触媒3を配置したプロトン伝導体1の表面のみを、上述したプロトン（H<sup>+</sup>）と電子を生じる反応に利用する場合、上述したようにプロトン伝導体1と触媒3の接点付近

に3相界面7が存在しているが、電子( $e^-$ )4とプロトン( $H^+$ )8と水素ガスや酸素ガス等のガス6のすべてが同時に出会う場所は非常に限られた点状の範囲に限られ、この点状の場所のみしか3相界面となりえず、電極としての機能は高くなりにくい。

現在、電極としての機能を向上させるため、プロトン伝導体の表面上に、ある程度の厚みを持って形成される電極の全体にわたって3相界面を形成する方法として、電極の中にプロトン伝導性を有する成分を混合する手法が取られる。

この手法によれば、触媒自身あるいは電子伝導性を確保するために別途混合された導電助材によって、電極内部にわたって、電子伝導のパスが網目状に形成され、かつ含まれるプロトン伝導体も網目状に形成される。また、プロトンと電子以外のもう一つの成分がガスの場合は、電極自体を多孔性をもつように形成して、ガスの拡散が電極全体に行き渡るようにする。他成分がガスではなく固相の場合は、電極にその固相成分をプラスして形成する。いずれの場合でも、上述のようにして3相界面が電極全体に形成され、電極としての機能を向上させるために、反応点ができるだけ多くなるように構成されている。

現在、特に室温付近を含め、100°Cより低い温度で作動する上述のような電極において、電極中に混合されるプロトン伝導体としては、プロトン解離性の液体あるいはナフィオン(Nafion: デュポン社製)といったプロトン伝導性の固体高分子電解質が用いられている。特に、ナフィオンを用いる場合、デバイスの固体化ができるため、応用的効果が高く、特に低温型の燃料電池として広く用いられようとしている。

しかしながら、ナフィオンはプロトン伝導機構の関係上、固体ではあるものの、ナフィオン自体が水分を十分に吸収した状態でないとプロトン伝導性能が作動しないという問題点がある。このため、ナフィオンを電極中に含有させた場合、乾燥した雰囲気下での継続的な使用は難しい。

## 発明の開示

本発明は、上述したような問題点を改善するために提案されたものであって、

その目的は、電極中に3相界面が十分に存在し、電極としての機能に優れ、また霧囲気依存性の小さなプロトン伝導性電極及びその製造方法、並びに電気化学デバイスを提供することにある。

このような目的を達成するために提案される本発明に係るプロトン伝導性電極は、フラー・レン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラー・レン誘導体と、電子伝導性の触媒とを含有する混合物からなる。

本発明において、「プロトン解離性の基」とは、プロトンが電離により離脱し得る官能基を意味し、「プロトン（H<sup>+</sup>）の解離」とは、電離によりプロトンが官能基から離れることを意味する。

本発明に係るプロトン伝導性電極は、プロトン解離能のあるフラー・レン誘導体と、電子伝導性の触媒とを含有する混合物からなるので、電極中に3相界面を十分に存在させることができ、電極としてのプロトン発生及びその伝搬機能に優れている。

本発明に係るプロトン伝導性電極は、フラー・レン誘導体を用いるので、霧囲気依存性が小さく、乾燥霧囲気下においても優れたプロトン伝導性を発揮することができるが、水分の存在下で用いてもよい。

本発明に係るプロトン伝導性電極は、フラー・レン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラー・レン誘導体と電子伝導性の触媒とを含有する混合物を、ガス透過性集電体に塗布することによって製造される。

本発明に係るプロトン伝導性電極は、混合物をガス透過性集電体に塗布する工程を経て製造することができるので、比較的容易に、粒子の分布密度を調整することができ、更に、重ね塗りをすることが可能であるので所望の膜厚を形成することができる。

本発明に係る電気化学デバイスは、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、少なくとも第1の電極を、フラー・レン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラー・レン誘導体と、電子伝導性の触媒とを含有する混合物からなるプロトン伝導性電極により構成したものである。

本発明に係る電気化学デバイスは、第1の電極及び第2の電極のうちの少なく

とも一方である第1の電極を、フラーレン誘導体と、触媒とを含有する混合物からなるプロトン伝導性電極により構成しているので、良好な電流密度及び出力特性が得られる。この電気化学デバイスは、必ずしも水分を必要とはせず、乾燥雰囲気下においても、優れた性能を発揮し、継続的に使用することができる。

本発明の更に他の目的、本発明によって得られる具体的な利点は、以下に説明される実施例の説明から一層明らかにされるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図1は、従来のプロトン伝導体を用いた電極を示す概略断面図である。

図2Aは、C<sub>60</sub>の分子構造を示す構造図であり、図2Bは、C<sub>70</sub>の分子構造を示す構造図である。

図3A及び図3Bは、本発明に用いるフラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンを示す構造図である。

図4A及び図4Bは、フラーレン誘導体の例を示す模式図である。

図5及び図6は、本発明に用いるプロトン伝導体の一例をそれぞれ示す模式図である。

図7は、本発明に用いるプロトン伝導体の一例を示す模式図である。

図8は、本発明に係るプロトン伝導性電極を用いた燃料電池を示す概略構成図である。

図9A及び図9Bは、本発明の実施例に用いたペレットの電気的な等価回路を比較して示す図である。

図10は、ペレットの複素インピーダンスの測定結果を比較して示す図である。

図11は、ペレットのプロトン伝導率の温度依存性を示す図である。

図12は、本発明に係るプロトン伝導性電極を用いた燃料電池の発電テスト結果を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施の形態に基づいて更に具体的に説明する。

本発明において用いられるプロトン解離性の基の導入対象となる母体としてのフラーレン分子は、球状クラスター分子であれば特に限定しないが、通常は  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  (図 2 A 参照)、 $C_{76}$  (図 2 B 参照)、 $C_{62}$ 、 $C_{66}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{74}$ 、 $C_{78}$  などから選ばれるフラーレン分子の単体、もしくはこれらの 2 種以上の混合物が好ましく用いられる。

これらのフラーレン分子は、1985 年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された (Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* 1985, 318, 162.)。実際にその製造方法が確立されるのは更に 5 年後のことと、1990 年に炭素電極のアーク放電法による製造法が見出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

本発明者等は、このフラーレン分子の誘導体につき、そのプロトン伝導性を種々検討した結果、フラーレンの構成炭素原子に水酸基を導入して得られるポリ水酸化フラーレンは、乾燥状態でも、常温域を挟む広い温度範囲、即ち、水の凝固点や、沸点を超えた温度範囲である少なくとも  $160^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$  で高いプロトン伝導性を示すことを見出すことができた。このプロトン伝導性は、水酸基に替えて硫酸水素エステル基をフラーレンの構成炭素原子に導入したときに、より顕著になることが知見できた。

更に詳述すると、ポリ水酸化フラーレンは、図 3 A 及び図 3 B に示す如く、フラーレンに複数の水酸基を付加した構造を持ったものの総称であり、通称「フラレノール (Fullerenol)」と呼ばれている。当然の事ながら、水酸基の数やその分子内配置などには幾つかのバリエーションも可能である。フラレノールは 1992 年に Chiang らによって最初に合成例が報告された (Chiang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Hsu, C.S.; Chowdhury, S.K.; Cameron, S.; Creegan, K., *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* 1992, 1791)。以来、一定量以上の水酸基を導入したフラレノールは、特に水溶性である特徴が注目され、主にバイオ関連の技術分野で研究されてきた。

本発明者は、そうしたフラレノールを図 4 A に概略図示するように凝集体とし、

近接し合ったフラレノール分子（図中、○はフラーレン分子を示す。）の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性、換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からのH<sup>+</sup>の解離性を発揮することを初めて知見することができた。

本発明の目的は、フラレノール以外に例えば複数の-O SO<sub>3</sub>H基をもつフラーレンの凝集体をプロトン伝導体として用いることによっても達成される。OH基がOSO<sub>3</sub>H基と置き換わった図4Bに示すようなポリ水酸化フラーレン、すなわち硫酸水素エステル化フラレノールは、やはりChiangらによって1994年に報告されている（Chiang, L. Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960）。硫酸水素エステル化されたフラーレンには、一つの分子内にOSO<sub>3</sub>H基のみを含むものもあるし、あるいはこの基と水酸基をそれぞれ複数、もたせることも可能である。

上述したフラーレン誘導体を多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基やOSO<sub>3</sub>H基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、雰囲気から水蒸気分子などを起源とする水素、プロトンを取り込む必要はなく、また、外部からの水分の補給、とりわけ外気より水分等を吸収する必要もなく、雰囲気に対する制約はない。また、これらの誘導体分子の基体となっているフラーレンは特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高いOSO<sub>3</sub>H基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられる。これが、本発明のプロトン伝導体が優れたプロトン伝導性を示す理由の一つである。

更に、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基及びOSO<sub>3</sub>H基等を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなる。これが、本発明のプロトン伝導体が実効的な伝導率を発現するもう一つの理由である。

本発明のプロトン伝導体は、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみて、フラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられる。

更に、本発明者の検討によれば、プロトン解離性の基は、前述した水酸基や $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に限定する必要はない。

即ち、この解離性の基は、式 $-\text{XH}$ で表わされ、Xは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。更には、この基は式 $-\text{OH}$ 又は $-\text{YOH}$ で表わされ、Yは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団であればよい。

具体的には、前記プロトン解離性の基としては、前記 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 以外に $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ のいずれかが好ましい。

本発明のプロトン伝導性電極に用いるフラー<sup>レ</sup>ン誘導体を合成するには、フラー<sup>レ</sup>ン分子の粉末に対し、例えば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせて施すことにより、フラー<sup>レ</sup>ン分子の構成炭素原子に所望のプロトン解離性の基を導入すればよい。

本発明において、フラー<sup>レ</sup>ン誘導体と電子伝導性の触媒とを含有する混合物は、多孔質であることが望ましく、この気孔率が1～90%の範囲内にあることが好ましい。これによって、ガスの拡散が電極全体に行き渡ることができ、3相界面が電極全体に形成され、一層反応点を増やすことができる。したがって、電極としてのプロトン発生及びその伝搬機能をより向上することができる。

また、フラー<sup>レ</sup>ン誘導体と電子伝導性の触媒とを含有する混合物中の、フラー<sup>レ</sup>ン誘導体と触媒との混合比が重量比で1：100～100：1であることが好ましい。

更に、混合物が、例えばカーボンペーパー等のガス透過性集電体上に層状に形成されていることが好ましく、この場合、単層又は積層構造のいずれの構造を形成してもよい。

本発明に係るプロトン伝導性電極は、図5及び図6に示すように、ガス透過性集電体上に、前述したようなフラー<sup>レ</sup>ン誘導体と電子伝導性の触媒とを含有する混合物を単層又は積層構造に形成した構成を備えるものである。

図5に示すプロトン伝導性電極は、プロトン伝導体1の表面にフラー<sup>レ</sup>ン誘導体であるフラー<sup>レ</sup>ノール分子2と電子伝導性の触媒3とを含有する多孔質の混合物を分散塗布し、その表面をガス透過性集電体5によって覆ったものである。

また、図6に示すプロトン伝導性電極は、フラー<sup>レ</sup>ノール分子2と電子伝導性の

触媒 3 とを含有する多孔質の混合物を多層に塗布したものである。

図 5 及び図 6 に示すような構造を備えた本発明に係るプロトン伝導性電極は、フラレノール分子 2 と電子伝導性の触媒 3 とを含有する多孔質の混合物を用いているので、ガスの拡散が電極全体に行き渡ることができ、更に電極内部にわたってプロトン解離能を有するフラーレン誘導体であるフラレノール分子 2 と電子伝導性の触媒 3 が形成されているので、プロトン伝導体 1 と触媒 3 の接点付近のみならず、触媒 3 とフラレノール分子 2 との接点付近等にも 3 相界面 7 を発生することができる。この 3 相界面 7 には、前述したように、電子 ( $e^-$ ) 4 とプロトン ( $H^+$ ) 8 と水素ガスや酸素ガス等のガス 6 のすべてが同時に出会う場所である。

本発明に係るプロトン伝導性電極は、プロトン伝導体 1 と触媒 3 の接点付近のみならず、触媒 3 とフラレノール分子 2 との接点付近等にも 3 相界面 7 を発生させることができるので、電極としてのプロトン発生及びその伝搬機能の向上を図ることが可能となり、更にプロトン解離能を有するフラーレン誘導体を含有しているので、乾燥雰囲気下においても継続的に使用することができる。

本発明に係るプロトン伝導性電極に用いられる多孔質の混合物を構成する触媒は、電子伝導性を有する原子を担持した多孔質材料からなることが望ましく、この場合、多孔質材料に対して担持される電子伝導性を有する原子の担持量が、1 ~ 50 重量% であることが好ましい。

電子伝導性を有する原子（触媒金属）は白金、ルテニウム、パナジウム、タンゲステン等、あるいはこれらの混合物であり、前記多孔質材料がカーボン粉末、多孔性 Ni-Cr 焼結体、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多孔板、Li-Cr 合金多孔板等であってよい。このうち、白金とカーボン粉末の組み合せが好ましい。

プロトン伝導体 1 とガス透過性集電体 5 との間には、電子伝導性を有する原子が 0.1 ~ 1.0 mg/cm<sup>2</sup> 存在することが好ましい。

本発明に係るプロトン伝導性電極は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。すなわち、第 1 極と、第 2 極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とを備えた基本的な構造体において、第 1 極及び第 2 極のうち少なくとも第 1 極に本発明が適用されたプロトン伝導性電極を適用することができる。

更に具体的に、第 1 極及び第 2 極の少なくとも一方が、ガス電極である電気化

学デバイスなどに対し、本発明を適用したプロトン伝導性電極を用いることができる。

以下、本発明に係るプロトン伝導性電極を適用した燃料電池について説明する。

この燃料電池のプロトン伝導のメカニズムは、図7に示す模式図に示すようになり、プロトン伝導部9は、例えば水素極である第1極10と、例えば酸素極である第2極11との間に挟持され、解離したプロトン( $H^+$ )が図面矢印方向に沿って第1極10側から第2極11側へと移動する。

本発明に係るプロトン伝導性電極を適用した燃料電池の一例を図8に示す。この燃料電池は、図8に示すように、一端に端子15を設けた本発明を適用したプロトン伝導性電極を用いた負極10と、一端に端子16を設けたプロトン伝導性電極を用いた正極11と備える。ここで、負極10は燃料極又は水素極を構成し、正極11は酸素極を構成する。なお、正極11には、必ずしも本発明を適用したプロトン伝導性電極を用いる必要はない。負極10と正極11は、図8に示すように、互いに平行となるように相対向して配置され、これら負極10と正極11との間にプロトン伝導部9が挟持されるように配置される。

図8に示すような構成を備えた燃料電池は、使用時において、負極10側では導入口17から燃料19となる水素が供給され、排出口18から排出される。この排出口18は、必ずしも設ける必要はない。導入口17を介して供給された燃料( $H_2$ )19は、流路20を通過する間にプロトンを発生し、このプロトンが負極2で発生したプロトン及びプロトン伝導部9で発生したプロトンとともに正極11側へ移動し、そこで導入口21から流路22に供給されて排気口23へ向かう酸素(空気)24と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

本発明に係るプロトン伝導性電極を用い、図8に示すように構成された本発明に係る燃料電池は、負極10中でプロトンが解離し、またプロトン伝導部9でプロトンが解離しつつ、負極10側から供給されるプロトンが正極11側へ移動するのでプロトンの伝導率が高くなる。したがって、本発明に係る燃料電池は、加湿装置等が不要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができ、更に電気密度及び出力特性等の電極としての機能の向上を図ることができる。

本発明が適用された燃料電池の如き電気化学デバイスにおいて、本発明に係る

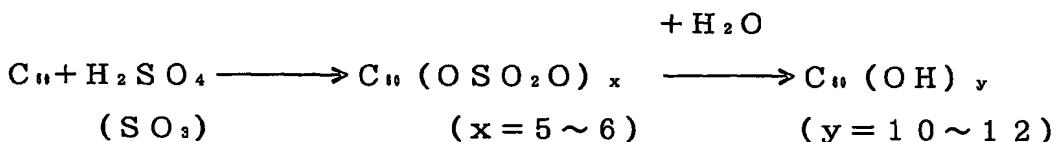
プロトン伝導性電極に挿着されるプロトン伝導体は、特に制限されるべきものではなく、プロトン伝導性を有するものならばいずれのものも使用可能であり、例示するならば、水酸化フラーレン、硫酸水素エステル化フラレノール及びナフィオン等が挙げられる。

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

### 実施例

#### <ポリ水酸化フラーレンの合成>

この合成は、文献 (Chiang, L.Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J.Org.Chem. 1994, 59, 3960) を参考にして行った。C<sub>60</sub>を約 15 % 含む C<sub>60</sub> / C<sub>60</sub> フラーレン混合物の粉末 2 g を発煙硫酸 30 ml 中に投じ、窒素雰囲気中で 60 °C に保ちながら 3 日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、更にジエチルエーテルで 3 回、及びジエチルエーテルとアセトニトリルの 2 : 1 混合液で 2 回洗浄したあと、40 °C にて減圧中で乾燥させた。更に、この乾燥物を 60 ml のイオン交換水中に入れ、85 °C で窒素によるバーリングを行いながら 10 時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈殿物を分離し、この沈殿物を更に純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40 °C で減圧乾燥した。このようにして得られた茶色の粉末の FT - IR 測定を行ったところ、上記文献に示されている C<sub>60</sub> (OH)<sub>y</sub> の IR スペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレンと確認された。上記の反応は、例えば C<sub>60</sub> について次のように表わすことができる。



#### <ポリ水酸化フラーレン凝集ペレットの製造>

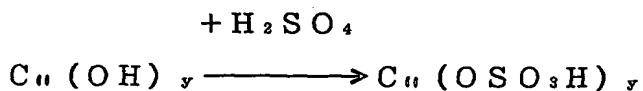
次に、このポリ水酸化フラーレンの粉末 90 mg をとり、直径 15 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 5 トン / cm<sup>2</sup> であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダ

一樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300ミクロンで、これをポリ水酸化フラーレン凝集ペレットとする。

＜ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル（全エステル化）の合成＞

これも同様に、前記の文献を参考にして行った。上記得られたポリ水酸化フラーレンの粉末1gを60mlの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、水浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、更にジエチルエーテルで3回、及びジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40°Cにて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、前記文献中に示されている、すべての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質であるポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルと確認できた。

上記の反応は、例えばC<sub>6</sub>(OH)<sub>x</sub>について次のように表わすことができる（以下、同様）。



＜ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットの製造＞

このポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂等を一切含まないにも拘わらず、成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これをポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレットとする。

＜比較例のフラーレン凝集ペレットの製造＞

比較のため、前記実施例で合成原料に用いたフラーレンの粉末90mgをとり、直径16mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約5トン/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末はバインダー樹脂

等を一切含まないにも拘わらず、成形性に比較的すぐれており、割合容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300ミクロンで、これを比較例のペレットとする。

実施例（ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレット）及び比較例のペレットのプロトン伝導率の測定

実施例及び比較例のペレットの伝導率を測定するために、まず、ペレットと等しい直径15mmのアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに7MHzから0.01Hzまでの交流電圧（振幅0.1V）を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。測定は、乾燥雰囲気下で行った。

インピーダンス測定に関し、上記の実施例のペレットからなるプロトン伝導体のプロトン伝導部9は、電気的には、図9Aに示すような等価回路を構成しており、抵抗4と容量5の並列回路で表されるプロトン伝導部9も含めて、第1極10と第2極11との間にそれぞれ容量14aと14bとを形成している。なお、容量13は、プロトンが移動するときの遅延効果（高周波のときの位相遅れ）を表し、抵抗12はプロトンの動き易さのパラメータを表す。

ここで、測定インピーダンスZは、 $Z = R_e(Z) + i \cdot I_m(Z)$ で表され、上記等価回路で示されるプロトン伝導部の周波数依存性を調べた。

なお、図9Bは、プロトン解離性のない通常のフラーレン分子を用いた場合（上記の比較例）の等価回路であり、図中の9aはフラーレン部である。

ペレットについての実施例及び比較例におけるインピーダンス測定結果を、図10に示す。

これによれば、比較例においては、複素インピーダンスの周波数特性は、図10中Bで示すように、おおよそキャパシター単独の挙動と同様であり、フラーレン自身の凝集体については荷電粒子（電子、イオンなど）の伝導挙動は一切観測されなかった。それに比べて実施例の場合は、図10中Aで示すように、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな单一の半円状円弧を見ることができる。これは、ペレット内部において何らかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。更に、低周波数領域においては、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測される。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれてアルミニウム

電極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示しており、当然、アルミニウム電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。用いたフラレノールの構成から、この荷電粒子はプロトン以外には考えられない。

高周波数側に見られる円弧のX軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができ、実施例のペレットにおいては、およそ  $5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  と計算される。この種のフラーレン誘導体の凝集体は、乾燥雰囲気中において、室温でプロトン伝導が可能であることを見出すことができた。

次に、実施例のペレット（ポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステル凝集ペレット）を用い、上記の複素インピーダンス測定を  $160^\circ\text{C}$  から  $-40^\circ\text{C}$  までの温度範囲で行い、その時の高周波側の円弧から求めた伝導率の温度依存性を調べた。結果をアレニウス型のプロットとして示したのが図11である。このように、 $160^\circ\text{C}$  から  $-40^\circ\text{C}$  において伝導率が直線的に変化していることがわかる。つまり、この図は、上記温度範囲において单一のイオン伝導機構が進行可能であることを示している。すなわち、本発明に用いるフラーレン誘導体の凝集体は、室温を含む広い温度範囲、特に  $160^\circ\text{C}$  といった高温や  $-40^\circ\text{C}$  といった低温においてもプロトンの伝導が可能である。

#### 実施例及び比較例の燃料電池の作製及び発電試験

20重量%の白金が担持されたカーボン粉末（平均粒子径：50nm）と、上記に得られたポリ水酸化フラーレン硫酸水素エステルの粉末を重量比1:2で混合し、テトラヒドロフラン（THF）溶媒に混ぜた後、カーボンペーパーの上に白金の担持量が  $1 \text{ mg/cm}^2$  となるように塗布して、本発明に基づくフラレノール混合電極を  $50 \mu\text{m}$  の厚みに作製した。

本発明に係るフラレノール混合電極を2枚用意し、上記のポリ水酸化フラーレン粉末の凝集体からなる薄膜（厚さ： $25 \mu\text{m}$ ）をプロトン伝導体としてこれを両側から挟んだ構造の燃料電池素子を作製した。これを図8に示した如き燃料電池セル内に組み込み、片面（負極側）を乾燥水素ガス、もう片面（正極側）を乾燥酸素ガスに開放して、室温下で発電試験を行った。

他方、比較例として、20重量%の白金が担持されたカーボン粉末（平均粒子径：50nm）と、ナフィオン溶液を用いて、白金の担持量が1mg/cm<sup>2</sup>、ナフィオンの量が2mg/cm<sup>2</sup>となるようにカーボンペーパーの上に塗布し、ナフィオン混合電極を作製した。

ナフィオン混合電極を2枚用意し、ポリ水酸化フラーレン粉末からなる薄膜（厚さ：25μm）を両側から挟んだ構造の燃料電池素子を作製した。これを図8に示した如き燃料電池セル内に組み込み、片面（負極側）を乾燥水素ガス、もう片面（正極側）を乾燥酸素ガスに開放して、室温下で発電試験を行った。

上記の各発電試験の結果を図12に示す。

これによれば、開放電圧は実施例及び比較例ともに約1.2Vを示しているが、フラレノール混合電極を用いた実施例は、図12中Aで示すような特性を有し、図12中Bで示すナフィオン混合電極の比較例に比べ、電流密度も向上しており、また出力特性も非常に良好であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明に係るプロトン伝導性電極は、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基が導入されたフラーレン誘導体と、電子伝導性の触媒とを含有する混合物からなるので、電極中に3相界面を十分に存在させることができ、電極としてのプロトン発生及びその伝搬機能に優れている。

また、本発明に係るプロトン伝導性電極は、フラーレン誘導体を用いるので、雰囲気依存性が小さく、乾燥雰囲気下においても継続的な使用が可能で、電極として有利な優れたプロトン伝導性を発揮することができる。

本発明に係るプロトン伝導性電極を用いた電気化学デバイスは、雰囲気の制約を受けないので、システムの小型化、簡易化を実現することができる、良好な電流密度及び出力特性を得ることができる。

## 請求の範囲

1. フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体と、電子伝導性の触媒とを含有する混合物からなるプロトン伝導性電極。
2. 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$  (Xは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、Hは水素原子である。) である請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性電極。
3. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$  (Yは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団である。) である請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性電極。
4. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO(OH)$ のいずれかより選ばれる基である請求の範囲第3項記載のプロトン伝導性電極。
5. 前記混合物が、多孔質である請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性電極。
6. 前記混合物が、単層又は積層構造を形成する請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性電極。
7. 前記混合物が、ガス透過性集電体上に層状に形成されてなる請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性電極。
8. 前記触媒が、電子伝導性を有する原子を担持した多孔質材料からなる請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性電極。
9. 前記混合物中の前記フラーレン誘導体と前記触媒との混合比が、重量比で1:100~100:1である請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性電極。
10. 前記混合物の気孔率が、1~90%である請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性電極。
11. 前記ガス透過性集電体が、カーボンペーパーである請求の範囲第7項記載のプロトン伝導性電極。
12. 前記電子伝導性を有する原子が白金であり、前記多孔質材料がカーボン粉末である請求の範囲第8項記載のプロトン伝導性電極。

13. 前記多孔質材料に対して担持される前記電子伝導性を有する原子の担持量が、1～50重量%である請求の範囲第8項記載のプロトン伝導性電極。
14. 前記ガス透過性集電体上に、前記電子伝導性を有する原子が0.1～10mg/cm<sup>2</sup>存在する請求の範囲第8項記載のプロトン伝導性電極。
15. 前記フラーーゲン分子が、球状炭素クラスター分子C<sub>m</sub> (m=36、60、70、76、78、80、82、84等)である請求の範囲第1項記載のプロトン伝導性電極。
16. フラーーゲン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラーーゲン誘導体と電子伝導性の触媒とを含有する混合物を、ガス透過性集電体に塗布してプロトン伝導性電極を製造するプロトン伝導性電極の製造方法。
17. 前記プロトン解離性の基を、-XH (Xは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、Hは水素原子である。)とする請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。
18. 前記プロトン解離性の基を、-OH又は-YOH (Yは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団である。)とする請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。
19. 前記プロトン解離性の基を、-OH、-OSO<sub>3</sub>H、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-PO(OH)<sub>3</sub>のいずれかより選ばれる基とする請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。
20. プロトン伝導性電極を多孔質に形成する請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。
21. 前記混合物を、前記ガス透過性集電体上に単層又は積層構造に塗布する請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。
22. 前記触媒を、電子伝導性を有する原子を担持した多孔質材料とする請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。
23. 前記混合物中の前記フラーーゲン誘導体と前記触媒との混合比を、重量比で1:100～100:1とする請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。
24. 前記混合物の気孔率を、1～90%とする請求の範囲第16項記載のプロ

トン伝導性電極の製造方法。

25. 前記ガス透過性集電体を、カーボンペーパーとする請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。

26. 前記電子伝導性を有する原子を白金とし、前記多質材料をカーボン粉末とする請求の範囲第22項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。

27. 前記多孔質材料に対して担持される前記電子伝導性を有する原子の担持量を、1～50重量%とする請求の範囲第22項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。

28. 前記ガス透過性集電体上に、前記電子伝導性を有する原子を0.1～10mg/cm<sup>2</sup>存在させるように前記混合物を塗布する請求の範囲第22項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。

29. 前記フラーレン分子を、球状炭素クラスター分子C<sub>m</sub> (m=36、60、70、76、78、80、82、84等)とする請求の範囲第16項記載のプロトン伝導性電極の製造方法。

30. 第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラーレン誘導体と、電子伝導性の触媒とを含有する混合物からなるプロトン伝導性電極が、前記第1極及び前記第2極のうち少なくとも前記第1極を構成している電気化学デバイス。

31. 前記プロトン解離性の基が、-XH (Xは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団、Hは水素原子である。) である請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

32. 前記プロトン解離性の基が、-OH又は-YOH (Yは2価の結合手を有する任意の原子もしくは原子団である。) である請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

33. 前記プロトン解離性の基が、-OH、-OSO<sub>3</sub>H、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-PO(OH)<sub>n</sub>のいずれかより選ばれる基である請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

34. 前記混合物が、多孔質である請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

35. 前記混合物が、単層又は積層構造を形成する請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

36. 前記混合物が、ガス透過性集電体上に層状に形成されてなる請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

37. 前記触媒が、電子伝導性を有する原子を担持した多孔質材料からなる請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

38. 前記混合物中の前記フラーーゲン誘導体と前記触媒との混合比が、重量比で1:100~100:1である請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

39. 前記混合物の気孔率が、1~90%である請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

40. 前記ガス透過性集電体が、カーボンペーパーである請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

41. 前記電子伝導性を有する原子が白金であり、前記多孔質材料がカーボン粉末である請求の範囲第37項記載の電気化学デバイス。

42. 前記多孔質材料に対して担持される前記電子伝導性を有する原子の担持量が、1~50重量%である請求の範囲第37項記載の電気化学デバイス。

43. 前記ガス透過性集電体上に、前記電子伝導性を有する原子が0.1~10mg/cm<sup>2</sup>存在する請求の範囲第37項記載の電気化学デバイス。

44. 前記フラーーゲン分子が、球状炭素クラスター分子C<sub>m</sub> (m=36、60、70、76、78、80、82、84等)である請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

45. 前記第1極及び第2極の少なくとも一方がガス電極である請求の範囲第30項記載の電気化学デバイス。

46. 前記電気化学デバイスは、燃料電池として構成されている請求の範囲第45項記載の電気化学デバイス。

1/9

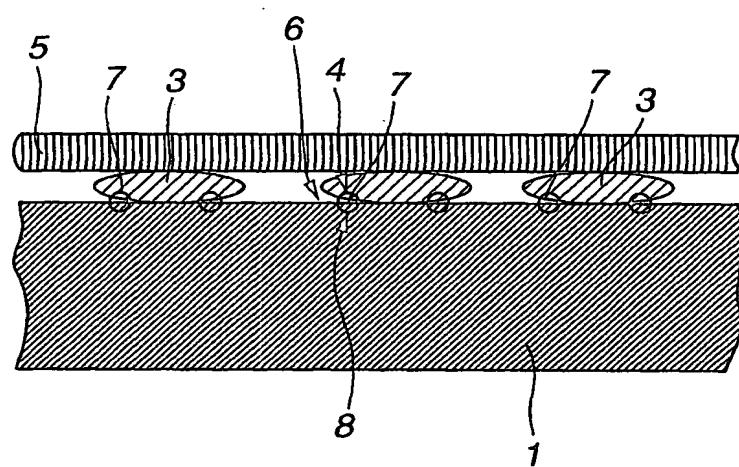


FIG. 1

2/9

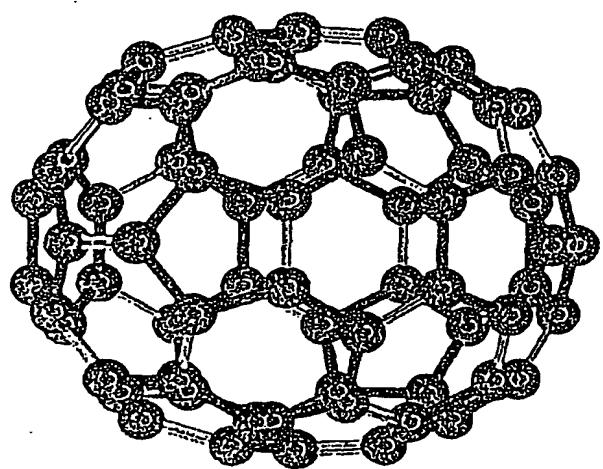


FIG.2B

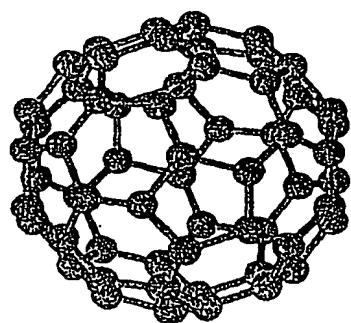


FIG.2A

3/9

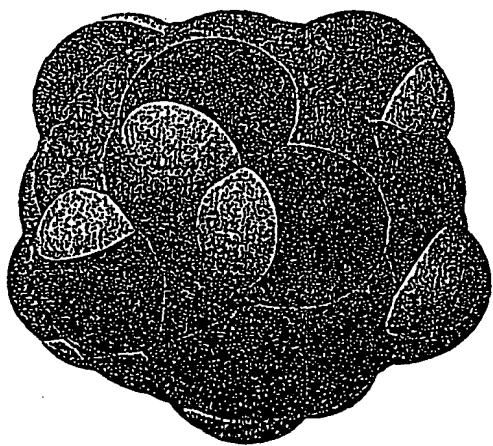


FIG.3B

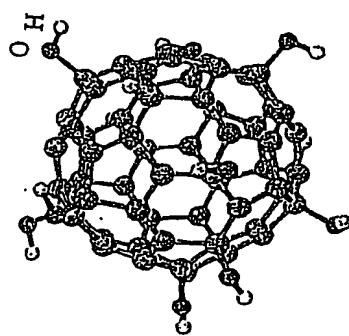
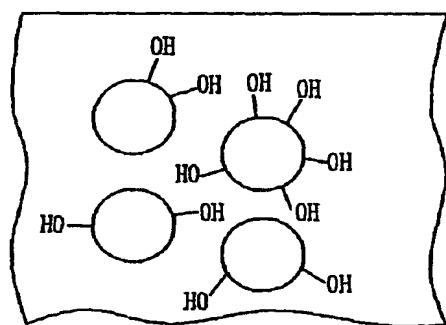
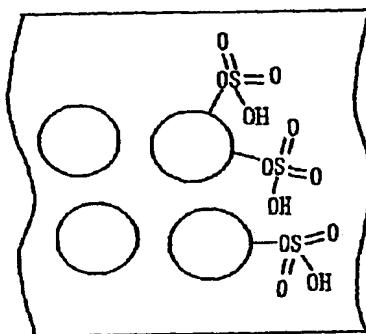


FIG.3A

4/9

**FIG.4A****FIG.4B**

5/9

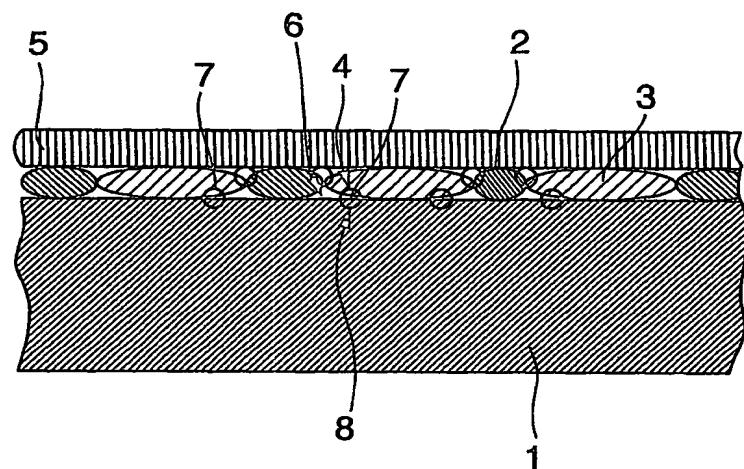


FIG.5

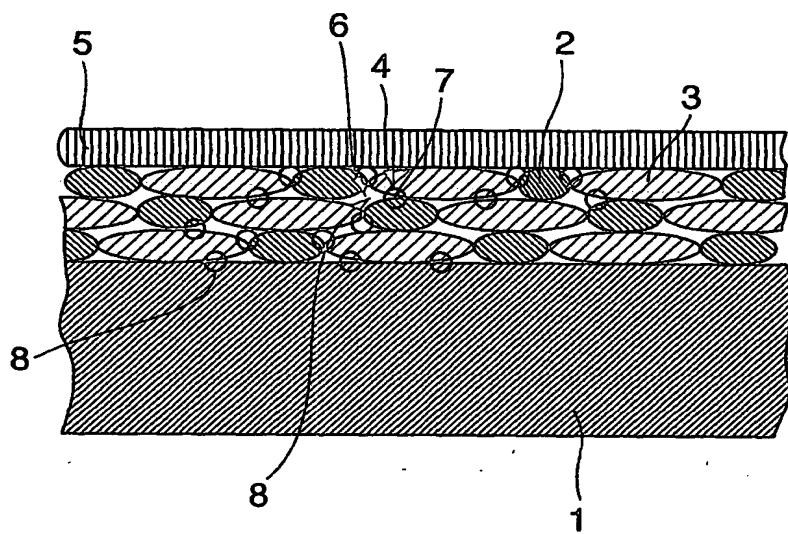
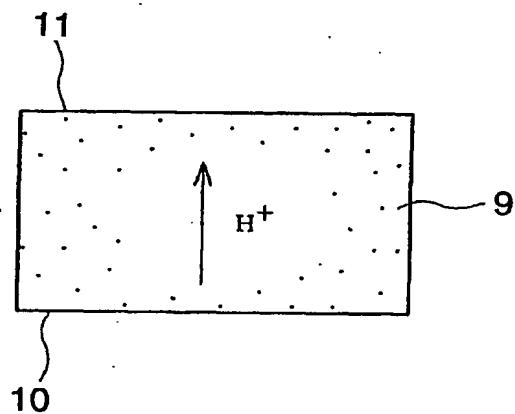
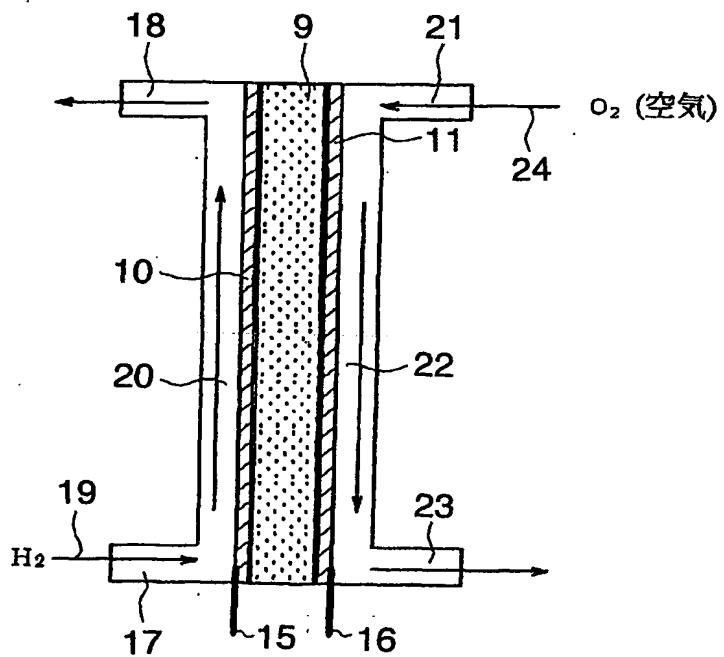
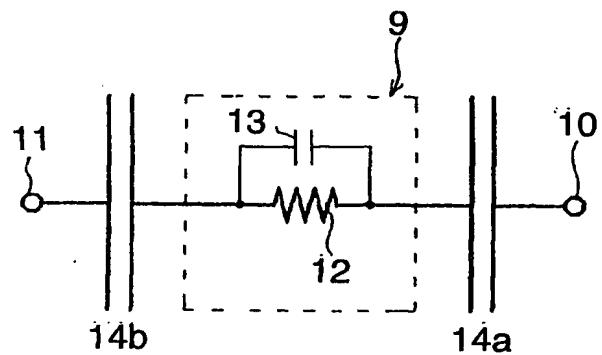
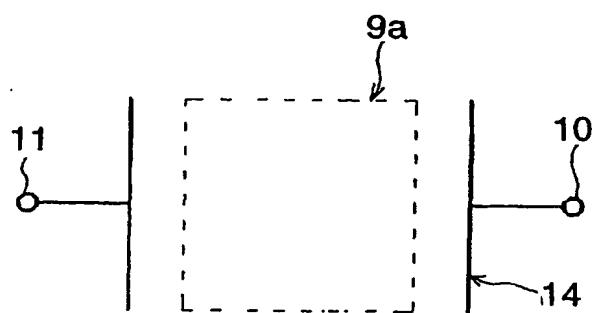


FIG.6

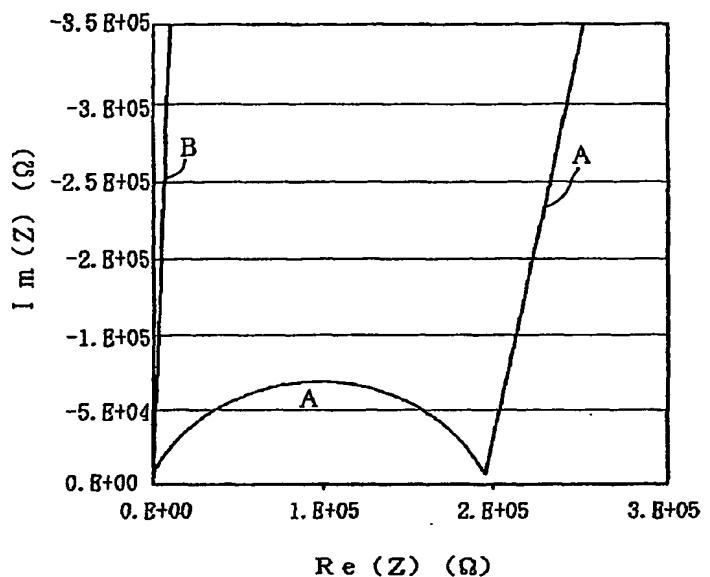
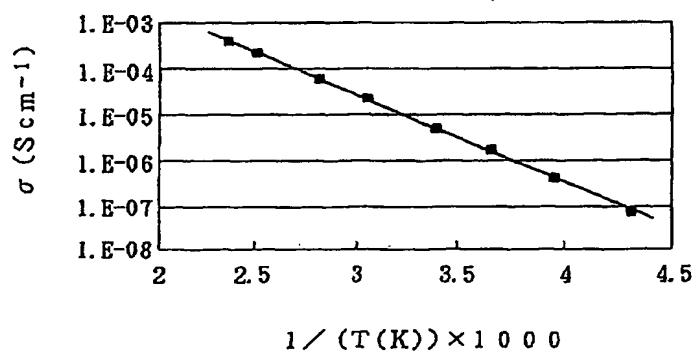
6/9

**FIG.7****FIG.8**

7/9

**FIG.9A****FIG.9B**

8/9

**FIG.10****FIG.11**

9/9

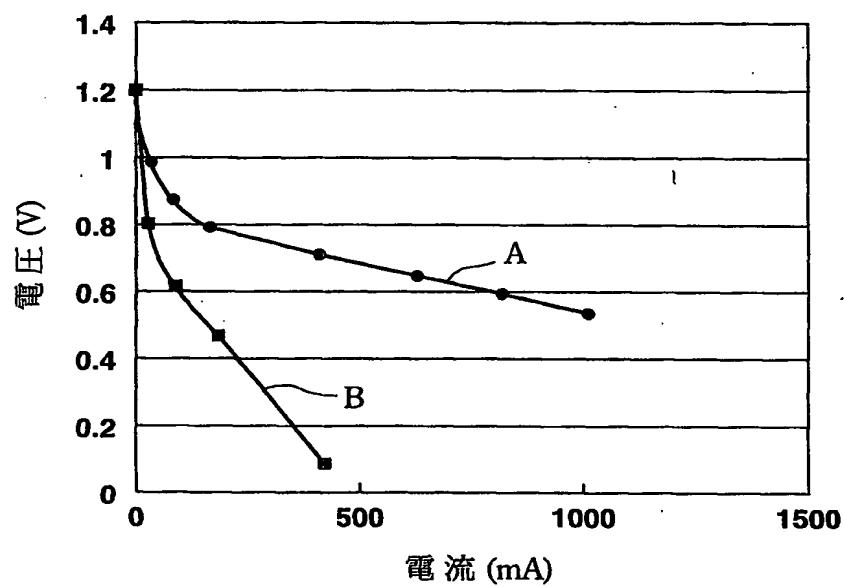


FIG.12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**